

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

07 JAN 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 055 165.0

**Anmeldetag:** 16. November 2004

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver

**Priorität:** 03. Dezember 2003 DE 103 57 508.1

**IPC:** C 01 G 23/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Dezember 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

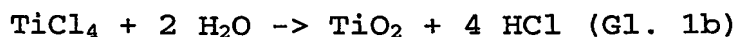
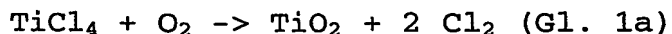
Faust

BEST AVAILABLE COPY

**Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver**

Gegenstand der Erfindung ist flammenhydrolytisch  
hergestelltes Titandioxidpulver, seine Herstellung und  
5 Verwendung.

Es ist bekannt, Titandioxid mittels pyrogener Prozesse  
herzustellen. Unter pyrogenen Prozessen sind  
Flammenoxidationen oder Flammenhydrolysen zu verstehen. Bei  
der Flammenoxidation wird ein Titandioxidprecursor,  
10 beispielsweise Titan-tetrachlorid, mittels Sauerstoff gemäß  
Gl. 1a oxidiert. Bei der Flammenhydrolyse erfolgt die  
Bildung von Titandioxid durch Hydrolyse des  
Titandioxidprecursors, wobei das zur Hydrolyse notwendige  
Wasser aus der Verbrennung eines Brenngases, beispielsweise  
15 Wasserstoff, und Sauerstoff stammt (Gl. 1b).



EP-A-1231186 beansprucht ein Titandioxid mit einer BET-  
Oberfläche zwischen 3 und 200 m<sup>2</sup>/g bei einem  
20 gewichtsbezogenen D<sub>90</sub>-Durchmesser der Partikel von 2,2 µm  
oder weniger. In den Ausführungsbeispielen werden D<sub>90</sub>-  
Durchmesser zwischen 0,8 und 2,1 µm gegeben. Weiterhin wird  
ein Titandioxid mit einer BET-Oberfläche zwischen 3 und  
200 m<sup>2</sup>/g und einer Verteilungskonstante n von 1,7 oder  
25 mehr, gemäß einer Formel  $R = 100 \exp(-bD^n)$ , wobei D der  
Partikeldurchmesser und b eine Konstante ist. Der Wert n  
wird aus den drei Werten D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> und D<sub>90</sub>, die durch eine  
angenäherte Gerade verbunden werden, erhalten. Das  
Titandioxid wird erhalten durch eine Flammenoxidation von  
30 Titan-tetrachlorid und einem oxidierenden Gas, wobei die  
Ausgangsmaterialien auf vor der Reaktion auf wenigstens  
500°C vorerhitzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen  
beträgt die Geschwindigkeit des Reaktionsgemisches 10 m/s

oder mehr, die Verweilzeit im Reaktionsraum 3 s oder weniger.

In EP-A-778812 wird ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid durch eine Kombination von Flammenoxidation und  
5 Flammenhydrolyse beschrieben. Dabei werden dampfförmiges Titantetrachlorid und Sauerstoff in einer Reaktionszone vermischt und das Gemisch in einer Flamme erhitzt, welches durch Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes als Brenngas erzeugt wird. Dabei wird das Titantetrachlorid in den  
10 zentralen Kern des Reaktors geleitet, der Sauerstoff in eine den zentralen Kern umgebende Rohrhülse, und das Brenngas in eine Rohrhülse, welche diejenigen umgibt, die Titantetrachlorid und Sauerstoff führen.

Bevorzugt wird ein laminarer Diffusionsflammenreaktor  
15 eingesetzt. Mit diesem Verfahren ist es möglich hochoberflächige Titandioxidpulver mit einem hohen Anteil an der Anatas-Modifikation herzustellen. In EP-A-778812 werden keinerlei Hinweise zur Struktur und der Größe der Primärpartikel und der Aggregate gemacht. Es sind jedoch  
20 gerade diese Größen, die für viele Anwendungen, beispielsweise in kosmetischen Anwendungen oder als Abrasiv in Dispersionen für die Elektronikindustrie, wichtig sind. Der Mechanismus der Bildung des Titandioxides gemäß EP-A-778812 umfasst sowohl eine Flammenoxidation (Gl. 1a) als  
25 auch eine Flammenhydrolyse (Gl. 1b). Die unterschiedlichen Bildungsmechanismen lassen zwar die Steuerung des Anatas-Anteiles zu, eine gezielte Verteilung der Primärpartikel und Aggregate können jedoch nicht erreicht werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist weiterhin, wie in US-A-  
30 20002/0004029 ausgeführt, der unvollständige Umsatz von Titantetrachlorid und des Brenngases und die damit einhergehende Graufärbung des Titandioxides.

Diese Probleme werden laut US-A-20002/0004029 behoben, indem anstelle der drei Röhren wie in EP-A-778812  
35 beschrieben, nun fünf Röhren eingesetzt werden. Dabei

werden gleichzeitig Titan-tetrachlorid-Dampf, Argon, Sauerstoff, Wasserstoff und Luft in einen Flammreaktor eindosiert. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung des teuren Edelgases Argon und eine niedrige Ausbeute an Titandioxid durch niedrige Konzentrationen von Titan-tetrachlorid im Reaktionsgas.

Ein durch Flammenhydrolyse erzeugtes Titandioxidpulver wird seit langem von Degussa unter der Bezeichnung P 25 angeboten.

10 Dabei handelt es sich um ein feinteiliges Titandioxidpulver mit einer spezifische Oberfläche von  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ , einer mittlere Größe der Primärteilchen von 21 nm, einer Stampfdichte (ca. Wert) von 130 g/l, einem HCl-Gehalt kleiner oder gleich 0,300 Gew.-%, einem Siebrückstand nach  
15 Mocker (45  $\mu\text{m}$ ) von kleiner oder gleich 0,050%. Dieses Pulver weist für viele Anwendungen gute Eigenschaften auf.

Der Stand der Technik zeigt das rege Interesse an pyrogen hergestelltem Titandioxid. Dabei zeigt sich, dass der gemeinsame Oberbegriff pyrogen, also Flammenhydrolyse und  
20 Flammenoxidation, das Titandioxid nur unzureichend beschreibt. Aufgrund der Komplexität der pyrogenen Prozesse lassen sich nur wenige Stoffparameter gezielt einstellen. Titandioxid wird insbesondere in der Katalyse, beispielsweise Photokatalyse, in der Kosmetik,  
25 beispielsweise Sonnenschutzmittel, als Abrasiv in Form von Dispersionen in der Elektronikindustrie oder zur Hitzestabilisierung von Polymeren eingesetzt. Bei diesen Anwendungen werden zunehmend Anforderungen an die Reinheit und Struktur des Titandioxides gestellt. So ist es zum  
30 Beispiel wichtig, dass bei Verwendung von Titandioxid als Abrasiv in Dispersionen, dieses eine gute Dispergierbarkeit aufweist und weitestgehend frei von groben Partikeln ist, die zu Kratzern auf der zu polierenden Oberfläche führen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Titandioxidpulver bereitzustellen, welches eine hohe Reinheit aufweist, leicht zu dispergieren ist und weitestgehend frei von Grobanteilen ist.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Titandioxidpulvers. Dabei soll das Verfahren großtechnisch ausführbar sein.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver, welches in Aggregaten von Primärpartikeln vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass

- es eine BET-Oberfläche von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g und

- die Halbwertsbreite HB, in Nanometer, der Primärpartikelverteilung Werte zwischen

15  $HB [nm] = a \times BET^f$  mit  $a = 670 \times 10^{-9} \text{ m}^3/g$  und  $-1,3 \leq f \leq -1,0$  aufweist und

- der Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser von mehr als 45 µm in einem Bereich von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% liegt.

20 Unter Primärpartikel werden im Sinne der Erfindung Partikel verstanden, die zunächst in der Reaktion gebildet, und im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen können.

Unter Aggregat im Sinne der Erfindung sind miteinander verwachsene Primärpartikel ähnlicher Struktur und Größe zu verstehen, deren Oberfläche kleiner ist, als die Summe der  
25 einzelnen, isolierten Primärpartikel. Mehrere Aggregate oder auch einzelne Primärpartikel können sich weiter zu Agglomeraten zusammenfinden. Aggregate oder Primärpartikel liegen dabei punktförmig aneinander. Agglomerate können  
30 jeweils in Abhängigkeit von ihrem Verwachsungsgrad durch Energieeintrag wieder zerlegt werden.

Aggregate hingegen sind nur durch einen hohen Energieeintrag oder überhaupt nicht zu zerlegen. Dazwischen gibt es Mischformen.

Der mittlere Halbwertsbreite HB der

- 5 Primärpartikelverteilung (anzahlbezogen) wird durch Bildanalyse der TEM-Aufnahmen erhalten. Sie ist gemäß der Erfindung eine Funktion der BET-Oberfläche mit einer Konstante  $f$ , mit  $-1,3 \leq f \leq -1,0$ . Bevorzugterweise kann die Halbwertsbreite im Bereich  $-1,2 \leq f \leq -1,1$  liegen.
- 10 Es ist die hohe BET-Oberfläche, die enge Verteilung der Primärpartikelverteilung und der geringe Anteil an Aggregaten mit einem Durchmesser von mehr als  $45 \mu\text{m}$ , der in einem Bereich von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% liegt, die für die positiven Eigenschaften des erfindungsgemäßen Pulvers,
- 15 beispielsweise beim Polieren von Oberflächen relevant sind. Es sind keine flammenhydrolytisch hergestellte Titandioxidpulver nach dem Stand der Technik bekannt, die diese Merkmale gleichzeitig aufweisen. Es ist zwar beispielsweise möglich, Pulver nach dem Stand der Technik
- 20 mechanisch von Aggregaten mit mehr als  $45 \mu\text{m}$  weitestgehend zu entfernen, das so erhaltene Pulver würde aber nicht die von der vorliegenden Erfindung beanspruchten Bereiche bezüglich BET-Oberfläche und Halbwertsbreite der Primärpartikel erreichen können.
- 25 Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers liegt in einem weiten Bereich von 20 bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die BET-Oberfläche in einem Bereich von 40 bis  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt. Besonders vorteilhaft kann ein Bereich von 45 bis  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  sein.
- 30 Für ein erfindungsgemäßes Titandioxidpulver mit einer BET-Oberfläche zwischen 40 und  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  kann die 90%-Spanne der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser zwischen 10 und 100 nm liegen. In der Regel liegt die 90%-Spanne der

Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser zwischen 10 und 40 nm.

Weiterhin kann der äquivalente Kreisdurchmesser der Aggregate (ECD) eines solchen Titandioxidpulvers kleiner als 80 nm sein.

Die mittlere Aggregatfläche eines erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers mit einer BET-Oberfläche von 40 bis 60 m<sup>2</sup>/g kann kleiner als 6500 nm<sup>2</sup> und der mittlere Aggregatumfang kleiner als 450 nm sein.

10 Weiterhin kann die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers in einem Bereich von 80 bis 120 m<sup>2</sup>/g liegen. Besonders bevorzugt kann ein Bereich von 85 bis 95 m<sup>2</sup>/g sein.

15 Für ein erfindungsgemäßes Titandioxidpulver mit einer BET-Oberfläche zwischen 80 und 120 m<sup>2</sup>/g kann eine 90%-Spanne der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser Werte zwischen 4 und 25 nm aufweisen. Weiterhin kann ein solches Titandioxidpulver einen äquivalenten Kreisdurchmesser der Aggregate (ECD) von weniger kleiner als 70 nm sein.

20 Die mittlere Aggregatfläche eines erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 120 m<sup>2</sup>/g kann kleiner als 6000 nm<sup>2</sup> und der mittlere Aggregatumfang kleiner als 400 nm sein.

25 Der Anteil von Aggregaten und/oder Agglomeraten mit einem Durchmesser von mehr als 45 µm des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers liegt in einem Bereich von 0,0001 bis 0,05 Gew.-%. Bevorzugt kann ein Bereich von 0,001 bis 0,01 Gew.-% und besonders bevorzugt ein Bereich von 0,002 bis 0,005 Gew.-% sein.

30 Das erfindungsgemäße Titandioxidpulver weist als kristalline Modifikationen Rutil und Anatas auf. Der Anatas/Rutil-Anteil kann dabei bei einer gegebenen

Oberfläche in einem Bereich von 2:98 bis 98:2 liegen. Besonders bevorzugt kann der Bereich von 80:20 bis 95:5 sein.

5 Das erfindungsgemäße Titandioxidpulver kann Reste von Chlorid enthalten. Der Gehalt an Chlorid ist bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%. Besonders bevorzugt kann ein erfindungsgemäßes Titandioxidpulver mit einem Chloridgehalt im Bereich von 0,01 bis 0,05 Gew.-% sein.

10 Die Stampfdichte des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers ist nicht limitiert. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Stampfdichte Werte von 20 bis 200 g/l. Besonders bevorzugt kann eine Stampfdichte von 30 bis 120 g/l sein.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

20 - ein Titanhalogenid, bevorzugt Titan-tetrachlorid, bei Temperaturen von kleiner 200°C verdampft, die Dämpfe mittels eines Traggases mit einem Anteil an Wasserdampf in einem Bereich von 1 bis 25 g/m<sup>3</sup> Traggas in eine Mischkammer überführt und

25 - getrennt hiervon Wasserstoff, Primärluft, die gegebenenfalls mit Sauerstoff angereichert und/oder vorerhitzt sein kann, und Wasserdampf in die Mischkammer überführt,

- wobei der Anteil an Wasserdampf in einem Bereich von 1 bis 25 g/m<sup>3</sup> Primärluft liegt,

- der Lambda-Wert im Bereich von 1 bis 9 und der Gamma-Wert im Bereich von 1 bis 9 liegt.

30 anschließend

- das Gemisch aus dem Dampf des Titanhalogenides, Wasserstoff, Luft und Wasserdampf in einem Brenner



zündet und die Flamme in eine von der Umgebungsluft abgeschlossene Reaktionskammer hinein verbrennt, wobei

- 5       - in der Reaktionskammer ein Vakuum von 1 bis 200 mbar vorliegt,
- die Austrittsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aus der Mischkammer in den Reaktionsraum in einem Bereich von 10 bis 80 m/s liegt,
- 10      - in die Reaktionskammer zusätzlich Sekundärluft einbringt, wobei
- das Verhältnis Primärluft/Sekundärluft zwischen 10 und 0,5 liegt,
- anschließend den Feststoff von gasförmigen Stoffen
- 15      abtrennt, und
- nachfolgend den Feststoff mit Wasserdampf behandelt.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass das Titanhalogenid bei Temperaturen unterhalb

20   200°C verdampft wird und die Dämpfe mit einem Trägergas, beispielsweise Luft oder Stickstoff, welches eine definierte Traggasfeuchte aufweist in die Mischkammer überführt werden. Es hat sich zum Beispiel gezeigt, dass die Produktqualität bei höheren Verdampfungstemperaturen

25   abnimmt.

Zum anderen hat es sich gezeigt, dass innerhalb des beanspruchten Bereiches des Wasserdampfgehaltes von 1 bis 25 g/m<sup>3</sup> Gas, beziehungsweise Primärluft, es nicht zu einer merklichen Hydrolyse des Titanhalogenides in Form von

30   Anbackungen kommt, andererseits der Wasserdampfgehalt die spätere Primärpartikel- und Aggregatstruktur beeinflusst. Außerhalb des beanspruchten Bereiches kann kein erfindungsgemäßes Pulver erhalten werden. In einer

bevorzugten Ausführungsform beträgt der Wasserdampfgehalt zwischen 5 und 20 g/m<sup>3</sup> Gas, beziehungsweise Primärluft.

Als Trägergas kann auch Luft eingesetzt werden. Dies erlaubt eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute in der

- 5 Reaktionskammer als bei Verwendung eines Inertgases.

Ferner gilt, dass die Austrittsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aus der Mischkammer in den Reaktionsraum in einem Bereich von 10 bis 80 m/s liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt sie zwischen 15 und 60 m/s, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 20 und 40 m/s. Bei Werten unterhalb wird kein einheitliches Pulver, sondern vielmehr eines erhalten, welches Partikel von 45 µm oder mehr in einem Anteil von mehr als 0,05 Gew.-% enthält.

- 15 Ferner muss die Reaktion so geführt werden, dass der Lambda-Wert im Bereich von 1 bis 9 und der Gamma-Wert im Bereich von 1 bis 9 liegt.

20 Flammenhydrolytisch hergestellte Oxide werden üblicherweise so erhalten, dass die gasförmigen Ausgangsstoffe in einem derartigen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen, dass der zugeführte Wasserstoff mindestens ausreicht um das vorhandene Halogen X aus dem Titanhalogenid TiX<sub>4</sub> zu HX abzureagieren. Die hierfür benötigte Menge an Wasserstoff wird als stöchiometrische Wasserstoffmenge bezeichnet.

- 25 Das Verhältnis von dem zugeführten zu dem soeben definierten stöchiometrisch erforderlichen Wasserstoff wird als Gamma bezeichnet. Es bedeutet demnach:

Gamma = zugeführter Wasserstoff/stöchiometrisch  
benötigter Wasserstoff

- 30 oder

Gamma = H<sub>2</sub> eingespeist (Mol)/H<sub>2</sub> stöchiometrisch (Mol).

Bei flammenhydrolytisch hergestellten Oxiden wird weiterhin üblicherweise eine Sauerstoffmenge (beispielsweise aus der Luft) eingesetzt, die mindestens ausreicht um das Titanhalogenid in Titandioxid zu überführen und eventuell  
5 noch vorhandenen überschüssigen Wasserstoff zu Wasser umzusetzen. Diese Sauerstoffmenge wird als stöchiometrische Sauerstoffmenge bezeichnet.

Analog wird das Verhältnis von zugeführtem Sauerstoff zum stöchiometrisch benötigten Sauerstoff als Lambda  
10 bezeichnet. Es bedeutet demnach:

$$\text{Lambda} = \frac{\text{zugeführter Sauerstoff}}{\text{stöchiometrisch benötigter Sauerstoff}}$$

oder

$$\text{Lambda} = \frac{\text{O}_2 \text{ eingespeist (Mol)}}{\text{O}_2 \text{ stöchiometrisch (Mol)}}$$

15

Weiterhin wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zur Primärluft in der Mischkammer, Luft direkt in die Reaktionskammer eingebracht (Sekundärluft). Es hat sich gezeigt, dass ohne die Zuführung der zusätzlichen Luft  
20 in die Mischkammer kein erfindungsgemäßes Titandioxidpulver erhalten wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Verhältnis Primärluft/Sekundärluft zwischen 10 und 0,5 liegt. Bevorzugt ist ein Bereich zwischen 5 und 1

Um die Menge an Sekundärluft genau dosieren zu können, ist  
25 es erforderlich die Flamme in eine von der Umgebungsluft abgeschlossene Reaktionskammer hinein verbrennen zu lassen. Dadurch gelingt eine genau Prozessführung, die wesentlich ist um das erfindungsgemäße Titandioxidpulver zu erhalten. Das in der Reaktionskammer vorherrschende Vakuum liegt  
30 bevorzugt zwischen 10 und 80 mbar.

Wesentliches Merkmal ist weiterhin, das Titandioxidpulver nach der Abtrennung von gasförmigen Stoffen mit Wasserdampf

zu behandeln. Diese Behandlung dient in erster Linie halogenidhaltige Gruppen von der Oberfläche zu entfernen. Gleichzeitig reduziert diese Behandlung die Anzahl von Agglomeraten. Das Verfahren kann kontinuierlich so  
5 ausgeführt werden, dass das Pulver mit Wasserdampf, gegebenenfalls zusammen mit Luft, im Gleich- oder Gegenstrom behandelt wird, wobei der Wasserdampf stets von unten in eine aufrecht stehende, beheizbare Kolonne geleitet wird. Die Zuführung des Pulvers kann unten oder  
10 oben in der Kolonne erfolgen. Die Reaktionsführung kann so gewählt sein, dass sich ein fluidisiertes Bett ausbildet. Die Temperatur bei der die Behandlung mit Wasserdampf erfolgt, beträgt zwischen 250 und 750°C, wobei Werte von 450 bis 550°C bevorzugt sind. Weiterhin ist bevorzugt, die  
15 Behandlung so im Gegenstrom auszuführen, dass kein fluidisiertes Bett entsteht.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, den Wasserdampf zusammen mit der Luft in die Mischkammer einzuführen.

Figur 1A zeigt schematisch eine Anordnung zur Durchführung  
20 des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei gilt: A = Mischkammer, B = Flamme, C = Reaktionskammer, D = Trennung fest/gasförmig, E = Nachbehandlung mit Wasserdampf. Die eingesetzten Stoffe sind wie folgt definiert: a = Gemisch aus Titanhalogenid und Traggas mit definierter Feuchte, b =  
25 Wasserstoff, c = Luft, d = Wasserdampf, e = Sekundärluft, f = Wasserdampf oder Wasserdampf/Luft. Figur 1B zeigt einen Ausschnitt der Anordnung aus Figur 1A. Dabei wird der Wasserdampf (d) zusammen mit der Luft (c) in die Mischkammer eingebracht. Figur 1C zeigt eine offene  
30 Reaktionskammer, bei der die Sekundärluft e aus der Umgebung angesaugt wird. Mit der Anordnung gemäß Figur 1C kann kein erfindungsgemäßes Titandioxidpulver erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers zur Hitzeschutzstabilisierung von Silikonen.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verwendung des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers in Sonnenschutzmitteln.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers als Katalysator, als Katalysatorträger, als Photokatalysator, als Abrasiv, zur Herstellung von Dispersionen.

### Beispiele

#### Analytik

Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66131 bestimmt.

15 Die Stampfdichte wird in Anlehnung an DIN ISO 787/XI K 5101/18 (nicht gesiebt) bestimmt.

Die Schüttdichte wurde bestimmt nach DIN-ISO 787/XI.

Der pH-Wert wird in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1280, JIS K 5101/24 bestimmt.

20 Der Anteil der Partikel größer als 45 µm wird bestimmt nach DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

Bestimmung des Chlorid-Gehaltes: Ca. 0,3 g der erfindungsgemäßen Partikel werden genau eingewogen, mit 20 ml 20 prozentiger Natronlauge p.a. versetzt, gelöst und  
25 unter Rühren in 15 ml gekühlte HNO<sub>3</sub> überführt. Der Chlorid-Anteil in der Lösung wird mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung (0,1 mol/l oder 0,01 mol/l) titriert.

Die Halbwertsbreite der Primärpartikelverteilung und Fläche, Umfang und Durchmesser der Aggregate wird mittels

Bildanalyse bestimmt. Die Bildanalysen werden mittels eines TEM Gerätes der Fa. Hitachi H 7500 und einer CCD-Kamera MegaView II, der Fa. SIS durchgeführt. Die Bildvergrößerung zur Auswertung beträgt 30000 : 1 bei einer Pixeldichte von 5 3,2 nm. Die Anzahl der ausgewerteten Teilchen ist größer als 1000. Die Präparation erfolgt gemäss ASTM3849-89. Die untere Schwellwertgrenze in bezug auf Detektion liegt bei 50 Pixeln.

**Beispiel A1 (gemäß Erfindung)**

10 160 kg/h  $\text{TiCl}_4$  werden in einem Verdampfer bei  $140^\circ\text{C}$  verdampft. Die Dämpfe werden mittels  $15 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff als Traggas mit einer Traggasfeuchte von  $15 \text{ g/m}^3$  Traggas in eine Mischkammer überführt. Getrennt hiervon werden 52  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff und  $525 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Primärluft in die 15 Mischkammer eingebracht. In einem Zentralrohr wird das Reaktionsgemisch einem Brenner zugeführt und gezündet. Dabei brennt die Flamme in ein wassergekühltes Flammrohr. Zusätzlich werden in den Reaktionsraum  $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Sekundärluft eingebracht. Das entstandene Pulver wird in 20 einem nachgeschalteten Filter abgeschieden und anschließend im Gegenstrom mit Luft und Wasserdampf bei  $520^\circ\text{C}$  behandelt.

Die erfindungsgemäßen Beispiele A2 bis A9 werden analog A1 durchgeführt. Die jeweils geänderten Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25 Die physikalisch-chemischen Daten der Pulver aus den Beispiele A1 bis A9 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Vergleichsbeispiele B1 bis B3 und B5 bis B8 werden ebenfalls analog A1 durchgeführt. Die jeweils geänderten Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

30 Das Vergleichsbeispiel B4 wird mit einem offenen Brenner durchgeführt. Die Menge an Sekundärluft wird nicht bestimmt.

Die physikalisch-chemischen Daten der Pulver aus den Beispiele B1 bis B8 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 3 zeigt berechnete Halbwertsbreiten der Primärpartikel in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche mit  $f = -1,0, -1,05, -1,15$  und  $-1,3$ . Der Faktor  $10^{-9}$  dient der Umrechnung von Meter in Nanometer. Da der Faktor  $f$  nur negative Werte einnehmen, kann ergibt sich als Einheit von  $BET^f$  g/m<sup>2</sup>.

Figur 2 zeigt die Halbwertsbreite der Primärpartikel der in den Beispielen hergestellten Titandioxidpulver. Dabei liegen die erfindungsgemäßen Titandioxidpulver (markiert als ■) innerhalb der beanspruchten Halbwertsbreite von HB [nm] =  $a \times BET^f$  mit  $a = 670 \times 10^{-9}$  m<sup>3</sup>/g und  $-1,3 \leq f \leq -1,0$ , während die Vergleichsbeispiele (markiert als +) oberhalb liegen.

**Tabelle 1: Verfahrensparameter bei der Herstellung der Titandioxidpulver**

Bei- spiel	TiCl <sub>4</sub>	T <sub>v</sub>	Traggas	Traggas- feuchte	H <sub>2</sub>	Primär- luft	Primär- luft- feuchte	Sek. Luft	Gamma	Lambda	v	T <sub>E</sub>
	kg/h		Nm <sup>3</sup> /h	g/m <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	Nm <sup>3</sup> /h	g/m <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /h			m/s	°C
A1	160	140	15	15	52	525	15	200	1,38	3,55	27	520
A2	160	140	15	15	52	525	10	200	1,38	3,55	27	650
A3	160	140	3	10	52	635	15	200	1,38	5,15	31	450
A4	160	140	15	10	82	415	15	200	2,17	2,25	23	520
A5	200	140	40	8	52	500	10	200	1,1	4,3	26	520
A6	40	140	15	15	67	535	10	200	7,08	3,44	27	520
A7	40	140	15	6	67	550	10	200	7,08	3,54	27	520
A8	40	140	15	22	60	780	10	200	6,34	5,55	38	520
A9	160	140	15	2	52	225	10	200	1,38	1,93	14	520
B1	160	250	15	10	52	525	10	200	1,38	3,55	27	520
B2	160	140	15	40	52	525	10	200	1,38	3,55	27	520
B3	160	140	15	10	52	1200	12	200	1,37	9,67	56	520
B4	160	140	15	10	52	525	12	**	1,38	3,55	27	520
B5	40	140	15	10	70	560	12	10	7,4	3,35	26	650
B6	160	140	15	10	52	525	12	200	1,38	3,55	27	-
B7	160	140	15	10	52	525	15	0	1,38	3,55	27	520
B8	160	220	15	10	52	525	15	50	1,38	3,55	27	520

T<sub>v</sub> = Temperatur Verdampfer; T<sub>E</sub> = Entsäuerungstemp.; B4: = offener Brenner, keine Sekundärluftmessung; v = Austrittsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aus der Mischkammer in den Reaktionsraum



Tabelle 2: Physikalisch-chemische Parameter der Titandioxidpulver

Bei- spiel		BET	Primär- partikel Halbwerts- breite	Aggregate					Anatas	Schütt- dichte	Stampf- dichte	Chlor- Gehalt	pH- Wert
				ECD	mittl. Fläche	mittl. Umfang	Partikel > 45 µm	Stampf- dichte					
		m2/g	nm	nm	nm2	nm	%	%	g/l	g/l	g/l	Gew.-%	
A1	48		11,0	67,4	4976	366,3	0,001	89	84	114	0,02	3,8	
A2	47		10,4	66,4	5112	369,5	0,001	89	88	115	0,15	4,2	
A3	49		9,3	65,3	4827	371,9	0,002	85	87	108	0,1	3,8	
A4	24		19,8	n.b.	n.b.	n.b.	0,003	52	96	114	0,05	4,0	
A5	43		13,5	66,5	5140	380,75	0,002	92	88	110	0,11	3,8	
A6	85		5,4	63,1	5017	341,0	0,010	93	102	122	0,15	3,9	
A7	91		4,8	62,4	5314	331,5	0,008	90	99	125	0,13	3,8	
A8	172		2,2	60,1	5128	321,0	0,009	96	115	158	0,09	3,7	
A9	49		34,3	n.b.	n.b.	n.b.	0,002	71	112	143	0,04	4,0	
B1	48		17,2	75,8	6525	448,3	0,019	89	83	106	0,03	3,8	
B2	49		16,0	81,2	6713	481,0	0,025	91	84	108	0,11	3,9	
B3	188		5,9	77,9	6418	452,3	0,004	97	111	162	0,09	4,0	
B4	48		16,6	82,3	7214	474,8	0,010	87	89	111	0,04	3,9	
B5	94		10,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
B6	51		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,51	2,3	
B7	49		18,4	n.b.	n.b.	n.b.	0,06	85	n.b.	n.b.	0,08	3,9	
B8	49		19,8	n.b.	n.b.	n.b.	0,11	87	n.b.	116	0,1	4,0	

n.b. = nicht bestimmt

Tab. 3: Berechnete Halbwertsbreiten der Primärpartikel

BET [m <sup>2</sup> /g]	Halbwertsbreite [nm]			
	$670 \cdot 10^{-9} \cdot$ BET <sup>-1,00</sup>	$670 \cdot 10^{-9} \cdot$ BET <sup>-1,05</sup>	$670 \cdot 10^{-9} \cdot$ BET <sup>-1,15</sup>	$670 \cdot 10^{-9} \cdot$ BET <sup>-1,3</sup>
20	33,50	28,84	21,37	13,64
30	22,33	18,84	13,41	8,05
40	16,75	13,93	9,63	5,54
50	13,40	11,02	7,45	4,14
60	11,17	9,10	6,04	3,27
70	9,57	7,74	5,06	2,68
80	8,38	6,73	4,34	2,25
90	7,44	5,94	3,79	1,93
100	6,70	5,32	3,36	1,68
120	5,58	4,39	2,72	1,33
150	4,47	3,48	2,11	0,99
170	3,94	3,05	1,82	0,84
200	3,35	2,57	1,51	0,68

**Hitzestabilisierung von Polymeren****Beispiel C1: ohne Titandioxidpulver (Vergleichsbeispiel)**

- 5 Als Basiskomponente wird ein Zwei-Komponenten-Silikon-Kautschuk der Fa. Bayer, Handelsname Silopren® LSR 2040 eingesetzt (Additionsvernetzend). Nach homogenem Vermischen der beiden Komponenten mit einem Dissolver findet die Vulkanisation bei 180 °C für 10 min statt. Es werden
- 10 Probenplatten (ca. 10 x 15 cm) von 6 mm Stärke hergestellt. Die Probenplatten werden bei 80 °C im Ofen bis zur Gewichtskonstanz konditioniert (ca. 1 Tag). Zur Überprüfung der Stabilität gegenüber Hitze wird eine Warmlagerung durchgeführt. Dabei wird ein Probestreifen von 5 x 7 cm im
- 15 Umluftofen bei 275 °C gelagert. Es wird der Gewichtsverlust bestimmt.

### Beispiel C2: Zusatz von Titandioxidpulver nach dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiel)

Als Basiskomponente wird ein Zwei-Komponenten-Silikon-Kautschuk der Fa. Bayer, Handelsname Silopren® LSR 2040, eingesetzt (Additionsvernetzend). In eine der Komponenten wird, bezogen auf den Gesamtansatz, 1,5 Gew.-% Titandioxidpulver P 25 S (Degussa AG) mit einem Dissolver 5 min eingearbeitet. Danach findet, wie in Beispiel 1 beschrieben, die Vulkanisation und Herstellung der Probeplatten statt.

Probestreifen von 5x7 cm werden bei 275 °C gelagert. Es wird der Gewichtsverlust gemessen.

Die Beispiele C3-5 werden analog C1 durchgeführt, jedoch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Titandioxidpulver A1 in C3, A3 in C4 und A7 in C5 anstelle von P25 S.

Tabelle 4 zeigt die Längenänderungen der bei 275°C gelagerten Proben nach 1, 3 und 7 Tagen. Die Ergebnisse belegen die wirksame Hitzeschutzstabilisierung von Polymeren bei Einsatz des erfindungsgemäßen Titandioxidpulvers.

**Tabelle 4: Zwei-Komponenten-Silikon-Kautschuk**

Beispiel	Längenänderung [%] nach		
	1 Tag	3 Tagen	7 Tagen
C1 (Vgl.)	98,6	-	-
C2 (Vgl.)	46,3	58,9	70,0
C3	16,3	27,9	39,5
C4	18,7	41,8	52,7
C5	29,0	49,0	58,0

**Photokatalytische Aktivität****Beispiel D1: Titandioxidpulver nach dem Stand der Technik  
(Vergleichsbeispiel)**

5 Bei der Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wird die zu messende Probe in 2-Propanol suspendiert und 1h mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird die Konzentration an gebildetem Aceton gemessen.

10 Ca. 250 mg (Genauigkeit 0,1 mg) Titandioxidpulver P 25S (Degussa AG) werden mit einem Ultra-Turrax-Rührer in 350 ml (275,1g) 2-Propanol suspendiert. Diese Suspension wird mittels einer Pumpe über einen auf 24°C temperierten Kühler in einen zuvor mit Sauerstoff gespülten Photoreaktor aus Glas mit einer Strahlungsquelle gefördert. Als  
15 Strahlungsquelle dient zum Beispiel eine Hg-Mitteldruck-Tauchlampe vom Typ TQ718 (Heraeus) mit einer Leistung von 500 Watt. Ein Schutzrohr aus Borsilikatglas begrenzt die emittierte Strahlung auf Wellenlängen >300nm. Die Strahlungsquelle ist außen von einem mit Wasser  
20 durchströmtem Kühlrohr umgeben. Sauerstoff wird über einen Durchflussmesser in den Reaktor eindosiert. Mit dem Einschalten der Strahlungsquelle wird die Reaktion gestartet. Bei Reaktionsende wird sofort eine kleine Menge der Suspension entnommen, filtriert und mittels  
25 Gaschromatographie analysiert.

Es ergibt sich eine Photoaktivität  $k$  von  $0,68 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Diese wird als 1 normiert. Die erfindungsgemäßen Titandioxidpulver weisen mit 0,8 bis 0,9 eine etwas geringere photokatalytische Aktivität auf.

**Patentansprüche**

1. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver, welches in Aggregaten von Primärpartikeln vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass

5 - es eine BET-Oberfläche von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g und

- die Halbwertsbreite HB, in Nanometer, der Primärpartikelverteilung Werte zwischen

HB [nm] = a x BET<sup>f</sup> mit a = 670x10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup>/g und  
-1,3 ≤ f ≤ -1,0 aufweist und

10 - der Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser von mehr als 45 µm in einem Bereich von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% liegt.

15 2. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche in einem Bereich von 40 bis 60 m<sup>2</sup>/g liegt.

20 3. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die 90%-Spanne der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser in einem Bereich von 5 bis 100 nm liegt.

4. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der äquivalente Kreisdurchmesser der Aggregate (ECD) kleiner als 80 nm ist.

25 5. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Aggregatfläche kleiner als 6500 nm<sup>2</sup> ist.

30 6. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

dass der mittlere Aggregatumfang kleiner als 450 nm ist.

- 5 7. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche in einem Bereich von 80 bis 120 m<sup>2</sup>/g liegt.
- 10 8. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die 90%-Spanne der Anzahlverteilung der Primärpartikeldurchmesser Werte von 4 bis 25 nm aufweist.
- 15 9. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der äquivalente Kreisdurchmesser der Aggregate (ECD) kleiner als 70 nm ist.
- 20 10. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Aggregatfläche kleiner als 6000 nm<sup>2</sup> ist.
- 25 11. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Aggregatumfang kleiner als 400 nm ist.
- 30 12. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Aggregaten und/oder Agglomeraten mit einem Durchmesser von mehr als 45 µm in einem Bereich von 0,001 bis 0,01 Gew.-% liegt.
13. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer gegebenen BET-Oberfläche einen Anatas/Rutil-Anteil von 2:98 bis 98:2 aufweist.

14. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Chlorid-Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

5 15. Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Stampfdichte Werte von 20 bis 200 g/l hat.

10 16. Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man

- ein Titanhalogenid, bevorzugt Titan-tetrachlorid, bei Temperaturen von kleiner 200°C verdampft, die Dämpfe mittels eines Traggases mit einem Anteil an Wasserdampf in einem Bereich von 1 bis 25 g/m<sup>3</sup> Gas in eine Mischkammer überführt und

15 - getrennt hiervon Wasserstoff, Primärluft, die gegebenenfalls mit Sauerstoff angereichert und/oder vorerhitzt sein kann, und Wasserdampf in die Mischkammer überführt,

20 - wobei der Anteil an Wasserdampf in einem Bereich von 1 bis 25 g/m<sup>3</sup> Primärluft liegt,

- der Lambda-Wert im Bereich von 1 bis 9 und der Gamma-Wert im Bereich von 1 bis 9 liegt.

anschließend

25 - das Gemisch aus dem Dampf des Titanhalogenides, Wasserstoff, Luft und Wasserdampf in einem Brenner zündet und die Flamme in eine von der Umgebungsluft abgeschlossene Reaktionskammer hinein verbrennt, wobei

30 - in der Reaktionskammer ein Vakuum von 1 bis 200 mbar vorliegt,

- die Austrittsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches aus der Mischkammer in den Reaktionsraum in einem Bereich von 10 bis 80 m/s liegt,
- 5     - in die Reaktionskammer zusätzlich Sekundärluft einbringt, wobei
  - das Verhältnis Primärluft/Sekundärluft zwischen 10 und 0,5 liegt
- 10     - anschließend den Feststoff von gasförmigen Stoffen abtrennt, und
  - nachfolgend den Feststoff mit Wasserdampf behandelt.
- 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf zusammen mit der Luft in die
- 15     Mischkammer eingeführt wird.
- 18. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 zur Hitzeschutzstabilisierung von Silikonen.
- 19. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten
- 20     Titandioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 in Sonnenschutzmitteln.
- 20. Verwendung des flammenhydrolytisch hergestellten Titandioxidpulvers gemäß den Ansprüchen 1 bis 15 als Katalysator, als Katalysatorträger, als
- 25     Photokatalysator, als Abrasiv, zur Herstellung von Dispersionen.

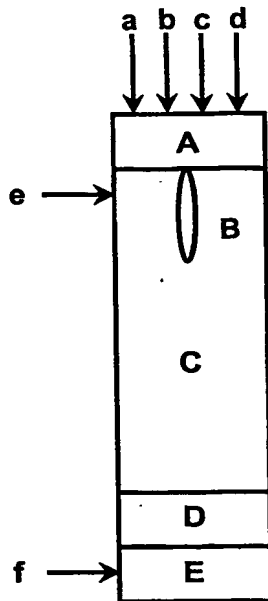


**Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver****Zusammenfassung**

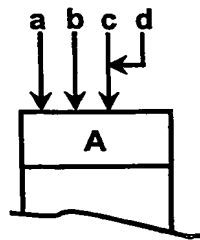
Flammenhydrolytisch hergestelltes Titandioxidpulver,  
5 welches in Aggregaten von Primärpartikeln vorliegt, und  
eine BET-Oberfläche von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, eine  
Halbwertsbreite HB [nm] der Primärpartikelverteilung von  
HB = a x BET<sup>f</sup> mit a = 670x10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup>/g und -1,3 ≤ f ≤ -1,0  
aufweist und der Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser  
10 von mehr als 45 µm in einem Bereich von 0,0001 bis 0,05  
Gew.-% liegt.

Es wird hergestellt, indem man ein Titanhalogenid bei  
Temperaturen von kleiner 200°C verdampft, die Dämpfe  
mittels eines Traggases definierter Feuchte in eine  
15 Mischkammer überführt und getrennt hiervon Wasserstoff,  
Primärluft, die gegebenenfalls mit Sauerstoff angereichert  
und/oder vorerhitzt sein kann, und Wasserdampf in die  
Mischkammer überführt, und anschließend das  
Reaktionsgemisch in eine von der Umgebungsluft  
20 abgeschlossene Reaktionskammer hinein verbrennt, in die  
Reaktionskammer zusätzlich Sekundärluft einbringt,  
anschließend den Feststoff von gasförmigen Stoffen  
abtrennt, und nachfolgend den Feststoff mit Wasserdampf  
behandelt.

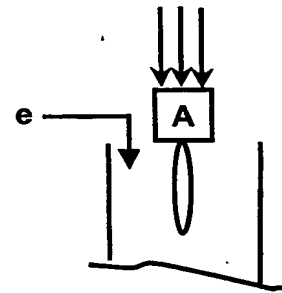
25 Es kann zur Hitzestabilisierung von Polymeren eingesetzt  
werden.



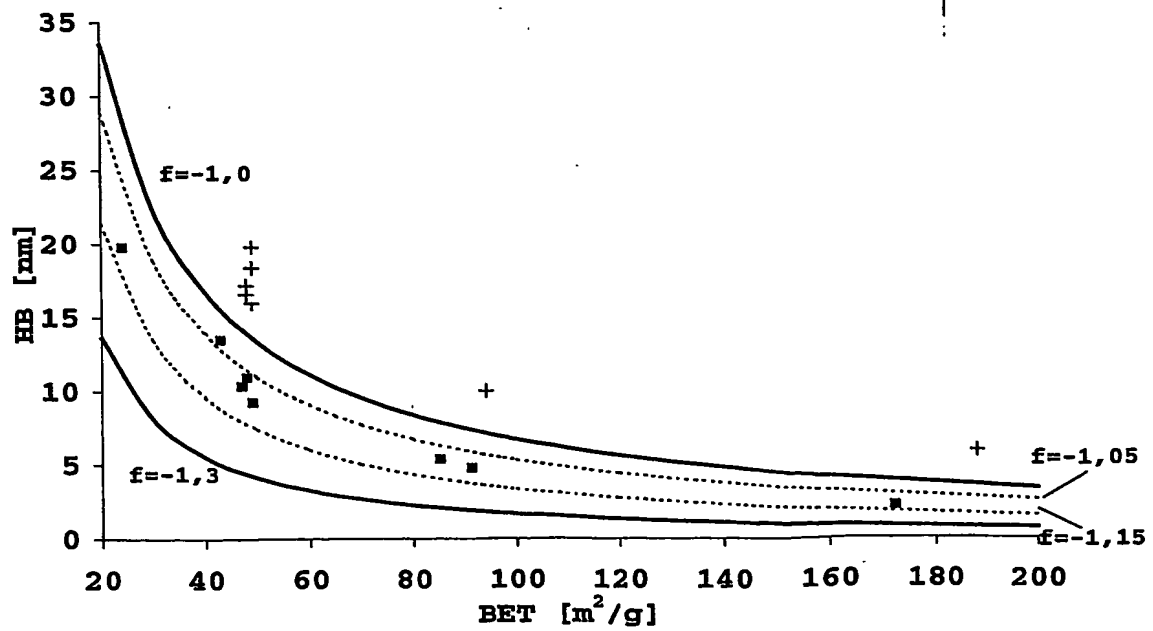
Figur 1A



Figur 1B



Figur 1C



Figur 2

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013317

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 055 165.0  
Filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2005 (19.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse